

# ORGANIC THIN FILM LUMINOUS ELEMENT

Publication number: JP5182762

Publication date: 1993-07-23

Inventor: NABETA OSAMU; SUGATA YOSHINOBU; KOSHO NOBORU

Applicant: FUJI ELECTRIC CO LTD

Classification:

- international: *H05B33/12; C09K11/06; H01L51/50; H05B33/14; H05B33/22; H05B33/12; C09K11/06; H01L51/50; H05B33/14; H05B33/22; (IPC1-7): C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22*

- European:

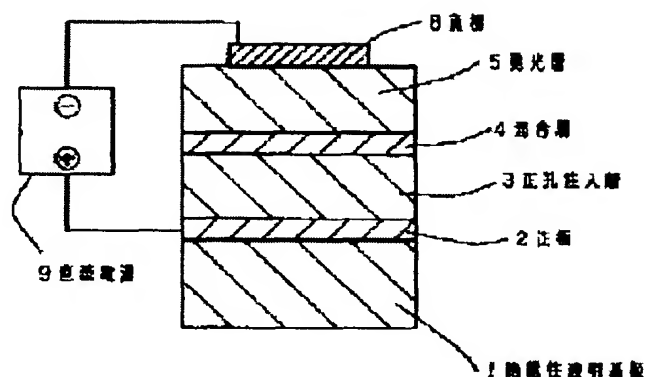
Application number: JP19910345746 19911227

Priority number(s): JP19910345746 19911227

Report a data error here

## Abstract of JP5182762

**PURPOSE:** To improve the luminous brightness in a low application voltage by forming a mixture layer which consists of a luminous substance and a charge implanting substance, between a luminous layer and a charge implanting layer. **CONSTITUTION:** On a glass substrate (insulating transparent substrate) 1, an ITO (indium tin oxide) is formed at 2000Angstrom, and a hole implanting layer 3, a hole implanting/luminous substance mixing layer 4, and a luminous layer 5 are formed into a thin film in a resistance heating vacuum evaporator. A diamine compound, a stilbene compound, and the like are used as the hole implanting substance, while various color elements such as a metallic chelate compound and a coumalin are used as the luminous substance. As the layer 5, an aluminum (octahydroxy quinoline aluminum) is used, and it is formed at 600Angstrom by heating at the boat temperature 250 to 350 deg.C. Consequently, a high luminous brightness can be attained with a low application voltage.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-182762

(43)公開日 平成5年(1993)7月23日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 5 B 33/14				
C 0 9 K 11/06		Z 6917-4H		
H 0 5 B 33/22				

審査請求 未請求 請求項の数6(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-345746

(22)出願日 平成3年(1991)12月27日

(71)出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72)発明者 鍋田 修

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72)発明者 菅田 好信

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72)発明者 古庄 昇

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

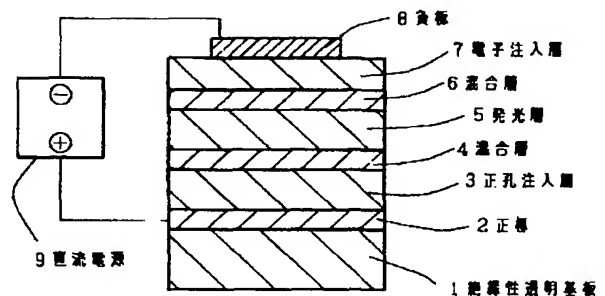
(74)代理人 弁理士 山口 巖

(54)【発明の名称】 有機薄膜発光素子

(57)【要約】

【目的】低い印加電圧で発光輝度に優れる有機薄膜発光素子を得る。

【構成】発光層と電荷注入層の間に発光物質と電荷注入物質からなる混合層を形成する。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】発光層と、混合層と、電荷注入層を有し、発光層は注入された正孔と電子の両電荷を再結合させて所定の波長の発光を行うものであり、

電荷注入層は電荷を発光層に注入するものであり、混合層は発光層と電荷注入層に挟まれた層で、発光物質と電荷注入物質とを所定の割合で混合してなることを特徴とする有機薄膜発光素子。

【請求項2】請求項1記載の有機薄膜発光素子において、電荷注入層は正孔注入層であることを特徴とする有機薄膜発光素子。

【請求項3】請求項1記載の有機薄膜発光素子において、電荷注入層は電子注入層であることを特徴とする有機薄膜発光素子。

【請求項4】請求項1記載の有機薄膜発光素子において、混合層における発光物質の含有割合は20ないし80重量%の範囲にあることを特徴とする有機薄膜発光素子。

【請求項5】請求項1記載の有機薄膜発光素子において、混合層の膜厚は20ないし70Åの範囲にあることを特徴とする有機薄膜発光素子。

【請求項6】請求項1記載の有機薄膜発光素子において、混合層はその組成を異にする複数の層の多段構造であることを特徴とする有機薄膜発光素子。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は有機薄膜発光素子の構造に係り、特に発光輝度に優れる有機薄膜発光素子に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】従来のブラウン管に代わるフラットディスプレイの需要の急増に伴い、各種表示素子の開発及び実用化が精力的に進められている。エレクトロルミネセンス素子（以下EL素子とする）もこうしたニーズに即するものであり、特に全固体の自発発光素子として、他のディスプレイにはない高解像度及び高視認性により注目を集めている。現在、実用化されているものは、発光層にZnS/Mn系を用いた無機材料からなるEL素子である。しかるに、この種の無機EL素子は発光に必要な駆動電圧が200V程度と高いため駆動方法が複雑となり製造コストが高いといった問題点がある。また、青色発光の効率が低い、フルカラー化が困難である。これに対して、有機材料を用いた薄膜発光素子は、発光に必要な駆動電圧が大幅に低減でき、かつ各種発光物質の添加によりフルカラー化の可能性を十分に持つことから、近年研究が活発化している。

【0003】正孔注入層／発光層／電極からなる積層型において、発光物質にトリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウムを、正孔注入物質に1，1'-ビス（4-N，N-ジトリアミノフェニル）シクロヘキサン

を用いることにより、10V以下の印加電圧で1000cd/m<sup>2</sup>以上の輝度が得られたという報告がなされて以来開発に拍車がかけられた。（Appl.Phys.Lett. 51, 913, (1987)）

図4は従来の有機薄膜発光素子を示す断面図である。図5は従来の異なる有機薄膜発光素子を示す断面図である。ガラス等の絶縁性透明基板1上に、インジウムスズ酸化物（以下ITOと称する）、酸化スズ（以下SnO<sub>2</sub>と称する）等の透明導電膜からなる正極2を形成し、正孔注入層3、発光層5と順次有機膜を成膜する。最後に負極8として、Mg、Al、In等の膜を形成する。図5は、発光層中への電子注入を向上させて、発光効率を向上させることを意図して提案された、電子注入層を含む3層構造素子の例である。ガラス等の絶縁性透明基板1上に、ITO等の透明導電膜からなる正極2を形成し、正孔注入層3、発光層5、電子注入層7の3層を成膜する。最後に負極8として、Mg、Al、In等の膜を形成する。

##### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】この様に、有機材料を用いた薄膜発光素子は低電圧駆動やフルカラー化の可能性等を強く示唆しており、今後素子構造の改良、有機材料の開発等により、より一層の低電圧化と多色発光化を図っていく必要がある。一方実用化に向けての重要課題として安定性の大幅な向上がある。特に1万時間程度の長時間駆動に伴う特性劣化の問題は乗り越えなければならないハードルである。また該有機薄膜の膜厚は1μm以下であるため、成膜性が良好でピンホール等の電氣的欠陥のない材料の開発も必要である。さらには、量産性の観点から、大量製造が容易で安価な有機材料の開発や素子形成方法の改良等も重要な技術課題である。この発明は上述の点に鑑みてなされ、その目的は、発光層と電荷注入層の界面の構造に改良を加えることにより、低い印加電圧で発光輝度に優れる有機薄膜発光素子を提供することにある。

##### 【0005】

【課題を解決するための手段】上述の目的はこの発明によれば、発光層と、混合層と、電荷注入層を有し、発光層は注入された正孔と電子の両電荷を再結合させて所定の波長の発光を行うものであり、電荷注入層は電荷を発光層に注入するものであり、混合層は発光層と電荷注入層に挟まれた層で、発光物質と電荷注入物質とを所定の割合で混合してなることにより達成される。該混合層は、両材料の混合比を一定にした単層または混合比を変えた複数の層からなる多段構造とし、かつ該複数層は発光層から電荷注入層に向かって、しだいに層中に含まれる発光物質の混合比を小さくしたものとする。

##### 【0006】

【作用】混合層を用いると、電荷注入層から発光層への電荷の注入性が向上するものと推定される。

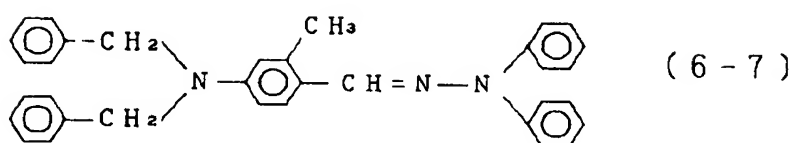
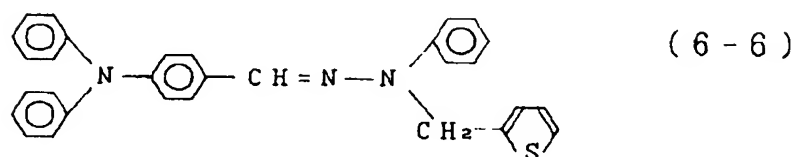
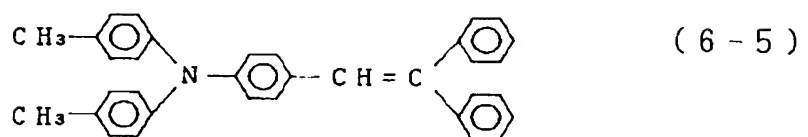
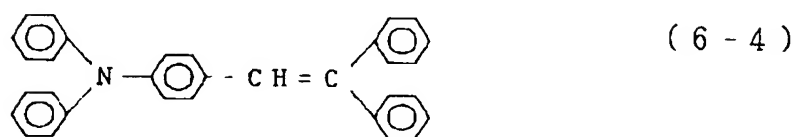
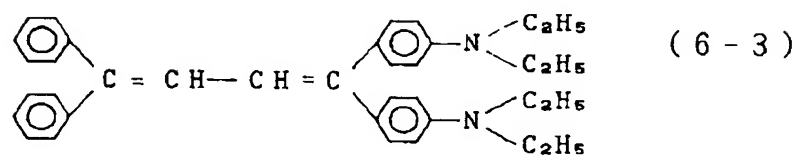
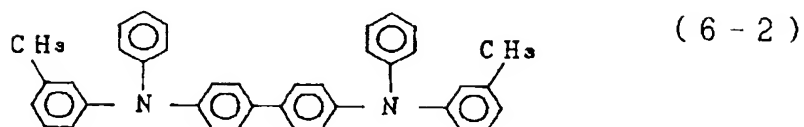
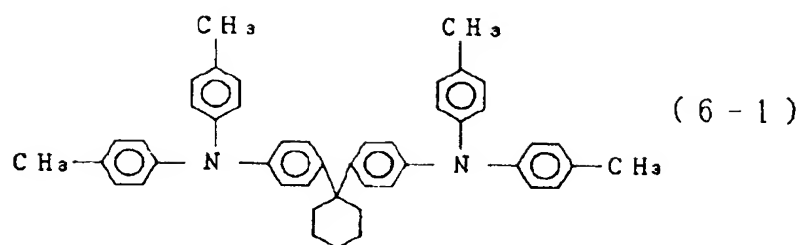
#### 【0007】

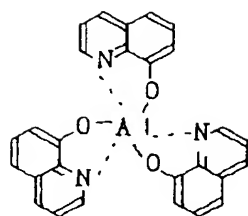
【実施例】次にこの発明の実施例を図面に基づいて説明する。本発明における有機膜は、一般的に抵抗加熱蒸着法を用いて形成される。正孔注入物質には、前記の1, 1'-ビス(4-N, N-ジトリアミノフェニル)シクロヘキサン等のジアミン系化合物、スチルベン化合物等が使用されている。化1に代表的な正孔注入物質の構造式を示す。良好な発光特性を得るための該正孔注入層の膜厚は200~2000Å、好適には300~800Åである。発光物質としては、前記トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム等の金属キレート化合物や、

ローダミン、クマリン等各種色素が使用されている。化2に代表的な発光物質の構造式を示す。良好な発光特性を得るための該発光層の膜厚は200~2000Å、好適には、300~800Åである。電子注入物質としては、ペリレンテトラカルボン酸誘導体、ジフェノキノン系化合物が使用されている。化3に、代表的な電子注入物質の構造式を示す。良好な発光特性を得るための該電子注入層の膜厚は200~2000Å、好適には、300~800Åである。

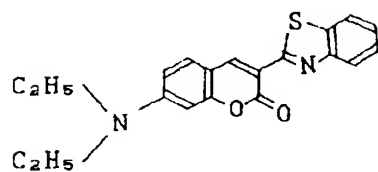
#### 【0008】

##### 【化1】

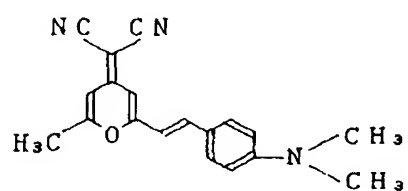




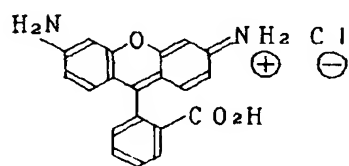
( 7 - 1 )



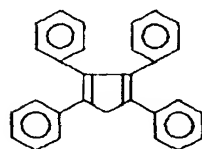
( 7 - 2 )



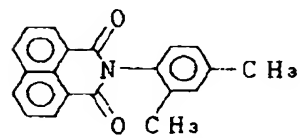
( 7 - 3 )



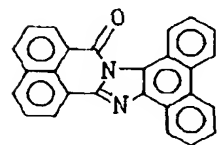
( 7 - 4 )



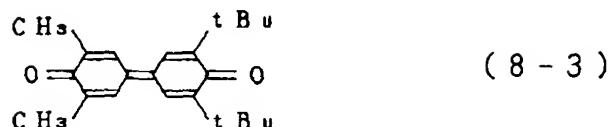
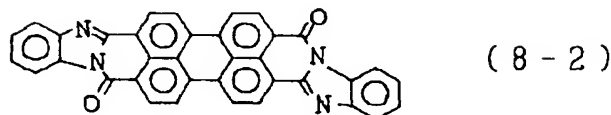
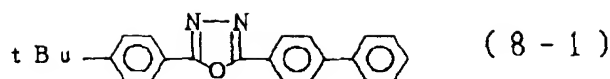
( 7 - 5 )



( 7 - 6 )



( 7 - 7 )



【0011】一方、本発明における混合層に関しては、前記の如く、正孔注入物質と発光物質からなる場合と発光物質と電子注入物質からなる場合がある。いずれの場合も、真空蒸着装置内の2つの蒸着ターゲットを使って、該2種の有機材料を共蒸着することにより形成する。前述の様に、該混合層の作用については明確に説明されていないが、正孔注入層から発光層への正孔の注入性または電子注入層から発光層への電子の注入性の向上と推定される。すなわち、従来の素子においては、正孔注入層と発光層間または電子注入層と発光層間に生じる電位障壁により、正孔注入層または電子注入層から発光層への正孔または電子の注入が制限されるものと考えられ、これに対して、該混合層の設置により両層の電位障壁を和らげ、正孔または電子の注入性向上につながるものと考えられる。また、該混合層の構造としては、前述の様に混合比率を一定とした単層とするか、あるいはより好ましいものとして、混合比率の異なる複数個の層からなり、かつ該複数個の層が発光層界面に位置する層から順に、層中に含まれる発光物質の混合比を小さくしていくものとする。

【0012】該混合層における正孔注入物質と発光物質または電子注入物質と発光物質の混合比率は、使用する材料物質により最適範囲が若干異なるが、上記単層の場合は該混合層全体に占める発光物質の重量比率が20～80%が好適であった。また、該混合層の膜厚についても使用する材料物質により最適範囲が若干異なるが、20～70Åが好適であった。これ以上厚くするとかえって駆動電圧の上昇を招く。この原因についての詳細は不明であるが、該混合層中に存在する捕獲準位等に正孔注入層からの正孔または電子注入層からの電子が捕獲されるものと推定される。なお、該混合層が混合比率の異なる複数個の層からなる場合は、該混合層全体の膜厚の最

適範囲は単層の場合と同様に20～70Åが好適であった。該構造の具体的な構成例としては、3層からなり、発光層界面側に位置する層より電荷注入層界面に位置する層に向かって順に発光物質の混合比率を、80%、50%、20%としたものである。

#### 【0013】実施例1

図1は、この発明の実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図である。50mm角のガラス基板1上、ITOを～2000Å形成した後、該ITOガラス基板を抵抗加熱蒸着装置内にセットし、正孔注入層3、正孔注入物質／発光物質混合層4、発光層5と順次成膜した。成膜に際して真空槽内は $6 \times 10^{-6}$  Torrまで減圧した。正孔注入層には、前記正孔注入物質のうち化学式(6-2)で示される化合物を用い、ポート温度150°C～180°Cの範囲で加熱し成膜速度を2Å/sとして600Å形成した。混合層には、該注入物質(6-2)と、発光物質としての前記した(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムを使って、共蒸着により形成した。該混合層中の正孔注入物質(6-2)の混合層全体に占める重量比率は50%とし、該混合層の膜厚は50Åとした。なお、共蒸着時のトータルの成膜速度は3Å/sとし、両有機材料の成膜速度を調整することにより、上記混合比率の膜を形成した。発光層には、上記の(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムを用いて、ポート温度250～350°Cの範囲で加熱し、成膜速度を2Å/sとして600Å形成した。この後、試料を真空槽から取り出し、直径5mmのドットパターンからなるステンレス製マスクを取りつけ、新たに抵抗加熱蒸着装置内にセットし負極8としてMg/Ag(10:1の比率)を1500Å形成した。上述の混合層は組成が一定の単一層であるが、発光物質の重量比が70%で膜厚が30Åの層と発光物質の重量比が30%で膜厚が30Åの膜とを積層

した多段構造とすることもできる。

#### 【0014】比較例1

図4に示した様に、ガラス基板上にITOを形成した後、正孔注入層、発光層と順次有機膜を蒸着し、最後に負極としてMg/Ag (10:1の比率)を形成した。なお各層の材料、膜厚、成膜条件はすべて上記実施例1と同一とした。本実施例1と比較例1の素子について直流電圧を印加したところ、両者ともに緑色(発光中心波長:550nm)の均一な発光が得られた。発光特性において、比較例1の素子では、 $1000\text{cd/m}^2$ の輝度を得るのに、12.3Vの駆動電圧を必要としたのに対して、実施例1の素子では8.2Vとなり、駆動電圧の低減が図れた。

#### 【0015】実施例2

図2は、この発明の異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図である。50mm角のガラス基板1上に正極2として、ITOを $\sim 2000\text{\AA}$ 形成した後、該ITOつきガラス基板を実施例1と同様に真空装置内にセットし、正孔注入層3、発光層5、発光物質/電子注入物質混合層6、電子注入層7と順次成膜し、最後に負極8としてMg/Ag (10:1の比率)を形成した。混合層には、発光物質として上記の(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムと、電子注入物質として、化学式(8-2)で示される化合物を用いて、共蒸着により成膜した。該混合層中の電子注入物質(8-2)の混合層全体に占める重量比率は50%とし、該混合層の膜厚は50Åとした。なお、共蒸着時のトータルの成膜速度は $3\text{\AA/s}$ とし、両有機材料の成膜速度を調整することにより上記混合比率の膜を形成した。電子注入層には、同様に該電子注入物質(8-2)を用いて、ボート加熱温度300℃、成膜速度 $3\text{\AA/s}$ にて、400Å成膜した。他の各層についてはすべて実施例1と同一材料、同一膜厚、同一成膜条件とした。

#### 【0016】実施例3

図3は、この発明のさらに異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図である。50mm角のガラス基板1上に正極2として、ITOを $\sim 2000\text{\AA}$ 形成した後、該ITOつきガラス基板を実施例1と同様に真空装置内にセットし、正孔注入層3、正孔注入物質/発光物質混合層4、発光層5、発光物質/電子注入物質混合層6、電子注入層7と順次成膜し、最後に負極8としてMg/Ag (10:1の比率)を形成した。各層の材料、膜厚、成膜条件はすべて上記実施例1、実施例2と

同一とした。

#### 【0017】比較例2

図5に示した様に、ガラス基板上にITOを形成した後、正孔注入層、発光層、電子注入層と順次有機膜を蒸着し、最後に負極としてMg/Ag (10:1の比率)を形成した。なお各層の膜厚、成膜条件はすべて上記実施例2と同一とした。本実施例2、実施例3と比較例2の素子について直流電圧を印加したところ、3者ともに緑色(発光中心波長:550nm)の均一な発光が得られた。発光特性において、比較例2の素子では、 $1000\text{cd/m}^2$ の輝度を得るのに、11.7Vの駆動電圧を必要としたのに対して、実施例2の素子では7.6V、実施例3の素子では7.1Vとなり、駆動電圧の低減が図れた。

#### 【0018】

【発明の効果】この発明によれば発光層と、混合層と、電荷注入層を有し、発光層は注入された正孔と電子の両電荷を再結合させて所定の波長の発光を行うものであり、電荷注入層は電荷を発光層に注入するものであり、混合層は発光層と電荷注入層に挟まれた層で、発光物質と電荷注入物質とを所定の割合で混合してなるので低い印加電圧で発光輝度に優れる有機薄膜発光素子が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図

【図2】この発明の異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図

【図3】この発明のさらに異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図

【図4】従来の有機薄膜発光素子を示す断面図

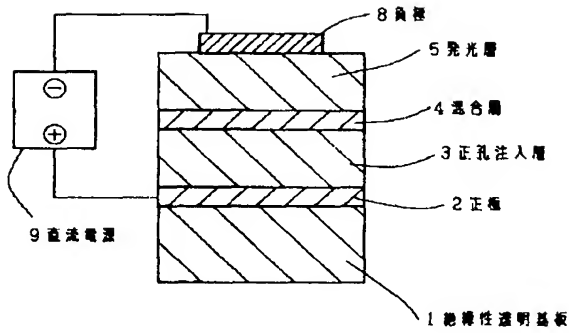
【図5】従来の異なる有機薄膜発光素子を示す断面図

#### 【符号の説明】

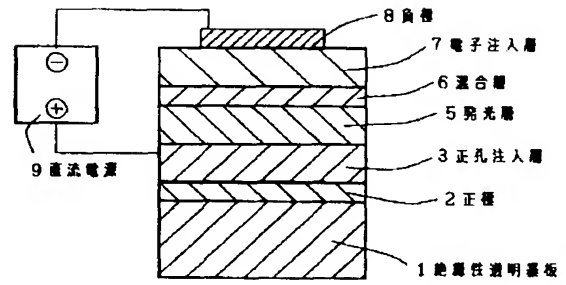
- 1 ガラス基板
- 2 正極
- 3 正孔注入層
- 4 混合層
- 5 発光層
- 6 混合層
- 7 電子注入層
- 8 負極
- 9 直流電源



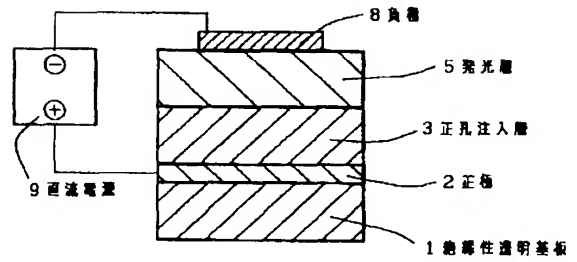
【图1】



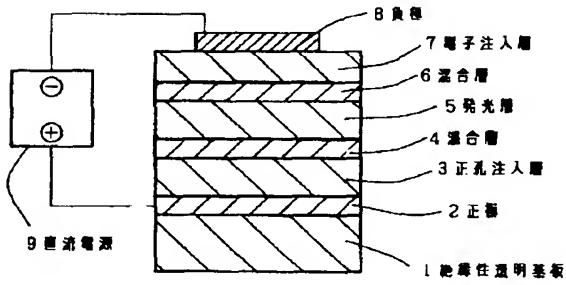
【图2】



【图4】



【图3】



【图5】

